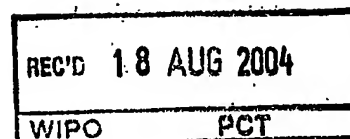


6287



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N° MI 2003 A 001360 del 03.07.2003



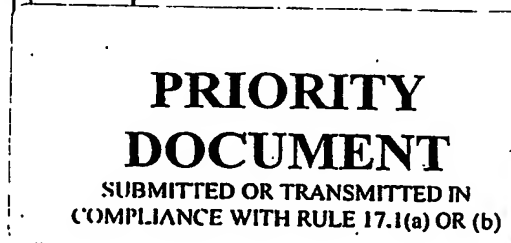
Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Roma, li..... 22 LUG. 2004

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta

Giampietro Carlotta



06.08.04

MODULO A

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione ENT S.p.A.
 Residenza ROMA - P.le E. Mattei, 1 codice 009058
 2) Denominazione ENITECNOLOGIE S.P.A.
 Residenza SAN DONATO MIL. SE - Via F. Maritano, 26 codice 07562850151

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome BORDONARO Salvatore e ALTRI cod. fiscale 07562850151
 denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE
 via F. MARITANO n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scd) G01B gruppo/sottogruppo 33/100

"SOLIDO POROSO AMORFO CATALITICAMENTE ATTIVO E PROCESSO PER LA SUA PREPARAZIONE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ____/____/____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) CALEMA Vincenzo 3) CARLUCCIO Luciano Cosimo
 2) FLEGO Cristina 4) MILLINI Roberto

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) NESSUNA _____
 2) _____

SCIoglimento RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione _____

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 139 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) 10 PROV n. tav. 100 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) 12 RIS ~~documenti di riferimento~~ riferimento procura generale
 Doc. 4) 1 RIS designazione inventore
 Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

8) attestati di versamento, totale Euro 291,80.- (DUECENTONOVANTUNO/80.-) obbligatorio

COMPILATO IL 01/07/2003FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO SIIng. Salvatore BORDONARODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 001360

Reg. A.

codice 15L'anno DUEMILATREil giorno TREdel mese di LUGLIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda data di _____

01 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopralportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

11/2003/1001960

REG. A

DATA DI DEPOSITO

03/07/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ / /

D. TITOLO

"SOLIDO POROSO AMORFO CATALITICAMENTE ATTIVO E PROCESSO PER LA SUA PREPARAZIONE"

L. RIASSUNTO

Solido amorfo poroso di natura acida, con grandezza controllata dei pori, essenzialmente formato da un ossido misto di silicio, alluminio e fosforo, avente una area superficiale di almeno 200 m²/g, utilizzabile come catalizzatore o supporto attivo di un catalizzatore per vari processi industriali, quali, ad esempio, processi di alchilazione, isomerizzazione, idro-deidrogenazione, con attività e selettività migliorate rispetto ai tradizionali gel di silice-allumina amorfa.

M. DISEGNO



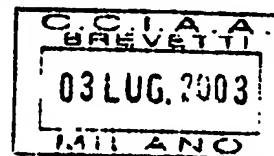
14

SOLIDO POROSO AMORFO CATALITICAMENTE ATTIVO E PROCESSO
PER LA SUA PREPARAZIONE

ENI S.p.A., P.le Mattei, 1 - ROMA

ENITECNOLOGIE S.p.A., Via S. Maritano, 26 - S. DONATO MIL. (MI)

*** **



DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un solido poroso amorfo cataliticamente attivo e un processo per la sua preparazione.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda un solido amorfo comprendente un ossido misto di silicio, alluminio e fosforo, avente caratteristiche di porosità e acidità adatte al suo impiego come catalizzatore o come supporto attivo di un catalizzatore per una varietà di processi chimici industriali acido-catalizzati.

20034001360

Nella tecnica sono note composizioni solide di silice, allumina o silico-allumina aventi struttura amorfa, le quali manifestano attività catalitica in reazioni acido-catalizzate. Tali composizioni sono generalmente caratterizzate da elevata porosità e area superficiale, e comprendono siti con proprietà acide.

Così, ad esempio, il brevetto EP 160.145 descrive un processo di alchilazione di idrocarburi aromatici in presenza di un catalizzatore a base di silice e allumina amorfe (denominato comunemente anche gel di silice allumina) con un diametro medio dei pori da 5 a 50 nanometri (nm) e con un rapporto molare silice/allumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) compreso tra 1/1 e 10/1.

I brevetti US 5.434.118 e 5.049.536 descrivono la preparazione e l'uso di composizioni amorfe di silice e di un altro ossido metallico, preferibilmente allumina, aventi una porosità (volume dei pori) da 0,4 a 0,8 ml/g, con una

113

distribuzione particolarmente stretta del diametro dei pori (diametro medio tra 2 e 4 nm) e una area superficiale superiore a 500 m²/g. Anche tali composizioni trovano utilizzo come catalizzatori di alchilazione, oligomerizzazione di olefine primarie, cracking di idrocarburi, e in altre tipiche reazioni acido-catalizzate.

Altre composizioni catalitiche basate su silice e allumina amorfe sono state descritte nelle domande di brevetto europee EP-A 340.868, EP-A 659.478 e EP-A 812.804, caratterizzate da una struttura micro/mesoporosa con grandezza controllata dei pori, con area superficiale di almeno 500 m²/g, e con rapporto molare SiO₂/Al₂O₃ da 30/1 a 500/1, ma preferibilmente da 40/1 a 150/1. Esse vengono ottenute mediante un procedimento in cui una soluzione acquosa di alcossidi di silicio e alluminio viene fatta idrolizzare e gelificare per riscaldamento, sia in ambiente chiuso alla temperatura di ebollizione o superiore, sia in ambiente aperto al di sotto di tale temperatura, in presenza di un composto di ammonio per il controllo del pH della soluzione. Successivamente il gel così prodotto viene sottoposto a essiccamento e calcinazione. La struttura finale del solido poroso così ottenuto dipende criticamente dalle condizioni di gelificazione e dal composto di ammonio utilizzato, definito in tal caso anche come templante.

Dette composizioni catalitiche trovano impiego, oltre che come tali, anche come supporto attivo di metalli di transizione, specialmente dei gruppi da 8 a 10 della tavola periodica degli elementi, per la formazione di catalizzatori di reazioni di "hydrocracking" o di idroisomerizzazione di idrocarburi.

Sono state anche riportate, a vario titolo, composizioni catalitiche basate su silico-allumine con vario grado di cristallinità, ad esempio aventi la tipica struttura delle zeoliti o dei setacci molecolari, le quali trovano utilizzi come catalizzatori nei suddetti processi chimici. Tali catalizzatori cristallini o

AB

semicristallini aventi forte acidità, non sono tuttavia soddisfacenti in certi processi industriali, come ad esempio i processi di "hydrocracking" per ottenere distillati medi, in quanto spingono tendenzialmente la reazione di cracking alla formazione di prodotti a basso peso molecolare.

Sono altresì note nell'arte diverse composizioni catalitiche basate su silice e allumina, contenenti uno o più altri elementi adatti a conferire particolari caratteristiche al prodotto finale. Sono note ad esempio silico-allumine contenenti vanadio o titanio, adatte come catalizzatori in reazioni di oligomerizzazione.

Una ampia letteratura è inoltre disponibile su setacci molecolari a base di silice e allumina comprendenti in aggiunta un composto del fosforo (cosiddetti SAPO®). Ad esempio, nel brevetto US 4.859.311, sono descritti setacci molecolari costituiti da silicoalluminofosfati aventi una struttura microporosa con diametro medio dei pori compreso tra 0,3 e 0,7 nm, sui quali vengono depositati uno o più metalli con attività idro-deidrogenante, utilizzati per rimuovere le componenti cerosi di certe miscele paraffiniche (dewaxing catalitico). Tali composizioni non sembrano tuttavia del tutto soddisfacenti come catalizzatori in processi integrati per la produzione di basi lubrificanti e distillati medi da frazioni paraffiniche lineari altobollenti.

In accordo con il brevetto europeo EP 492.697, viene descritta una composizione catalitica costituita da un solido poroso amorfo comprendente silice e almeno un ossido di un secondo metallo avente attività catalitica scelto tra Ti, Ga, Cr, Fe, Zr, V, Mo, Zn, Co, P e Sn. Tale matrice di ossidi, benché avente diversi utilizzi come catalizzatore acido o di ossidazione, non contiene alluminio e non è pertanto soddisfacente come supporto attivo per i trattamenti

h3

idrogenanti e isomerizzanti di miscele paraffiniche .

Il brevetto US 5230789 descrive certe particolari composizioni catalitiche costituite da soluzioni solide amorfe contenenti da 5 a 50% in peso di allumina, dal 10 al 90% in peso di silice e dal 5 al 40 % in peso di fosfato (come P_2O_5), le quali sono dette essere utilizzabili tal quali o come supporti per metalli con attività catalitica in processi di trasformazione di idrocarburi quali quelli menzionati precedentemente, benché solo l'utilizzo nella produzione di distillati medi sia esemplificato. La metodologia utilizzata per preparare dette soluzioni solide comprende la formazione di un gel dei relativi idrossidi di Si e Al contenente la desiderata quantità di fosfato, a partire da un sol acidificato con acido cloridrico. Le soluzioni solide così ottenute non sono tuttavia completamente soddisfacenti quando utilizzate in processi integrati di rigradazione di miscele paraffiniche con lo scopo di ottenere una ampia gamma di prodotti.



Uno dei problemi di maggiore rilevanza nel processo di hydrocracking di miscele di paraffine lineari è costituito dalla difficoltà di ottenere contemporaneamente dei distillati medi con buone proprietà a freddo e una frazione 360+ °C con le caratteristiche adatte, in termini di peso molecolare medio e grado di isomerizzazione, per la produzione di basi per oli lubrificanti. Qualora venga sottoposto a hydrocracking un taglio 150+ °C, con i sistemi catalitici attualmente in uso si osserva che se la reazione viene condotta in modo tale da ottenere dei distillati medi con buone caratteristiche a freddo, il residuo 360+ °C ha un peso molecolare troppo basso e conseguentemente la base lubrificante che si ottiene presenta una bassa viscosità. Diversamente, quando la reazione viene condotta in modo tale da ottenere un taglio 360+ °C con un peso molecolare medio

13

sufficientemente elevato, le rese in base lubrificante sono comunque basse per la presenza di una quantità ancora elevata di paraffine lineari che impone un successivo stadio di "dewaxing", e inoltre, le caratteristiche a freddo dei distillati medi non sono soddisfacenti.

Una soluzione dei suddetti problemi nel loro insieme non sembrava finora essere alla portata dei processi e dei catalizzatori della tecnica nota. Anche l'utilizzo, come supporto di catalizzatore, di certe particolari silico-allumine amorfe micro-meso porose, come descritto nella domanda di brevetto europeo EP-A 1.101.813, benché capace di fornire un ottimale equilibrio tra gasolio e kerosene nella frazione dei distillati medi, non permette apparentemente di produrre anche una frazione di base lubrificante con caratteristiche ottimali, tale da essere utilizzata senza particolari ulteriori trattamenti.

È stato ora trovato, non senza sorpresa, che certe silico-allumine amorfe a basso contenuto di alluminio, contenenti determinate quantità di fosforo legato alla matrice ossidica, permettono sorprendentemente di ottenere un solido cataliticamente attivo non descritto finora, avente caratteristiche particolarmente vantaggiose, sia quando utilizzato tal quale in processi acido-catalizzati e di oligomerizzazione, sia come supporto attivo di catalizzatori in processi di raffinazione, come l'idrotrattamento di idrocarburi per la produzione di combustibili e basi per oli lubrificanti.

Forma pertanto un primo oggetto della presente invenzione un solido poroso amorfo, cataliticamente attivo, comprendente un ossido misto di silicio, alluminio e fosforo, caratterizzato da un rapporto atomico Si/Al compreso tra 10 e 250, un rapporto P/Al di almeno 0,1, ma inferiore a 5, preferibilmente

compreso tra 0,3 e 3,5, un volume totale dei pori compreso tra 0,5 e 2,0 ml/g, con un diametro medio compreso tra 3 nm e 40 nm, e un'area superficiale specifica compresa tra 200 e 1000 m²/g, preferibilmente tra 300 e 900 m²/g.

Un secondo oggetto della presente invenzione è costituito da un processo originale per la preparazione di detto solido poroso amorfo mediante la tecnica sol/gel a partire da alcossidi di Si e Al e almeno un composto del fosforo adatto allo scopo.

Altri oggetti della presente invenzione saranno evidenti nel seguito della descrizione e delle rivendicazioni.

Il termine amorfo come qui utilizzato con riferimento al solido poroso della presente invenzione e alle sue composizioni e usi, indica una sostanziale assenza di segnali di scattering di raggi X a basso angolo, secondo l'usuale tecnica di misurazione più avanti descritta.

Nella sua forma più generale, il solido cataliticamente attivo in accordo con la presente invenzione comprende essenzialmente una fase omogenea amorfa di ossido misto di silicio, alluminio e fosforo, in cui il fosforo è nello stato di massima ossidazione (+5) ed è prevalentemente legato alla matrice mediante legami P-O-Al, come determinato mediante analisi spettroscopica ²⁷Al-NMR e ³¹P-NMR. Esso presenta una area superficiale molto elevata (determinata con il metodo BET), preferibilmente compresa tra 300 e 900 m²/g, più preferibilmente tra 400 e 800 m²/g, e una dimensione dei pori nell'intervallo dei mesopori, preferibilmente con un diametro medio (determinato con il metodo DFT) compreso tra 5 e 30 nm, più preferibilmente tra 6 e 25 nm. La porosità (volume totale dei pori in ml/g) è molto elevata e può essere regolata, entro certi limiti, mediante i tempi, le temperature e gli altri parametri di lavorazione nel

corso del processo di preparazione del gel. Preferibilmente la porosità del solido amorfo è compresa tra 0,7 e 1,7 ml/g.

Morfologicamente, il solido poroso amorfo della presente invenzione comprende una rete non ordinata di pori con una distribuzione essenzialmente monomodale delle dimensioni in un intervallo relativamente largo. Preferibilmente la differenza tra il 10% e il 90% delle dimensioni dei pori nella curva di distribuzione è compresa in un intervallo di diametri tra 2 e 40 nm, preferibilmente tra 10 e 35 nm. Gli ossidi che compongono la matrice sono a loro volta disposti disordinatamente in un reticolo polimerico tridimensionale, senza formare strutture cristalline rilevabili ai raggi X.

Il solido poroso amorfo in accordo con la presente invenzione è prevalentemente costituito da ossido di silicio, ed è caratterizzato dalla presenza di quantità determinate di Al e P uniformemente legati e distribuiti nella matrice di ossido, in modo che il rapporto P/Al sia inferiore a 5 ed almeno uguale a 0,1. Per valori del rapporto P/Al di 5 o superiori si osserva un sostanziale collasso della struttura porosa con notevole decremento delle proprietà catalitiche e di supporto; per valori di P/Al inferiori a 0,1 non sono stati osservati sostanziali progressi rispetto ad una tradizionale matrice di silice e allumina amorfa con analoga composizione. Risultati più vantaggiosi sono stati ottenuti quando il rapporto P/Al è compreso tra 0,3 e 3,5, e particolarmente nell'intervallo da 0,5 a 2,5.

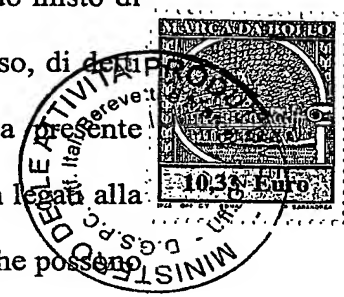
Una delle caratteristiche essenziali del solido poroso amorfo della presente invenzione è la selezione del contenuto di alluminio in un intervallo ristretto e quantitativamente limitato, che determina a sua volta l'intervallo di contenuto di fosforo. Il rapporto atomico Si/Al è preferibilmente compreso tra

13

15 e 200, più preferibilmente tra 20 e 150.

Il solido poroso amorfo secondo la presente invenzione, può anche includere, all'occorrenza, minori quantità di altri componenti, in miscela o dispersi nella matrice di ossido, in particolare altri composti metallici, specialmente ossidi, adatti ad impartire particolari caratteristiche o altre funzioni catalitiche desiderabili. Secondo un aspetto preferito, detto solido poroso amorfo comprende almeno 90 % in peso, preferibilmente 95%, di detto ossido misto di Si, Al e P, e fino al 10% in peso, preferibilmente fino al 5% in peso, di detti componenti aggiuntivi. In particolare, il solido in accordo con la presente invenzione può contenere in miscela di ossidi di fosforo o fosfati non legati alla matrice di ossido amorfo di silicio, alluminio e fosforo. Altri ossidi che possono essere presenti sono quelli di certi metalli di transizione, particolarmente scelti tra Ti, Zr, V, Cr, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Mo, Zn, Ga e Sn, mentre i metalli alcalini o alcalinoterrosi sono preferibilmente assenti o presenti solo in tracce. Detti metalli possono vantaggiosamente impartire al solido amorfo della presente invenzione migliorate proprietà meccaniche e ulteriori funzioni catalitiche, come quella di ossidazione e di idro-deidrogenazione, desiderabili per certi processi industriali.

Il solido poroso amorfo in accordo con la presente invenzione può essere preparato adattando alcuni tipici metodi sol-gel per la preparazione di silico-allumina amorfa micro- o meso-porosa, mediante l'aggiunta di una opportuna quantità di un adatto composto del fosforo in uno qualsiasi degli stadi antecedenti la calcinazione, preferibilmente prima o durante la formazione del gel. Il composto di fosforo è preferibilmente scelto tra i composti ossigenati, organici o inorganici, capaci di formare ossido di fosforo o un gruppo fosfato dopo il trattamento termico ossidante atto ad essiccare e calcinare il gel, più



B

preferibilmente tali da non introdurre tracce di metalli non desiderati nella matrice di ossido poroso ottenuta dopo calcinazione.

Metodi sol-gel per la preparazione di silico-allumine amorfe adattabili allo scopo sono riportati, ad esempio, nelle domande di brevetto europeo EP-A 160.145, EP-A 340.868 e EP-A 659.478 o nella pubblicazione "Journal of Catalysis, Vol. 60 (1969), pagg. 156-166, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento, senza con ciò limitare a detti metodi la portata della presente invenzione.

Un vantaggioso metodo di preparazione, che costituisce un secondo oggetto della presente invenzione, comprende, in un primo stadio (i), la preparazione di una miscela comprendente un tetraalchil ammonio idrossido, avente funzione di templante, un composto di alluminio e un composto del silicio idrolizzabili ai corrispondenti ossidi idrati, un composto ossigenato del fosforo e una sufficiente quantità di acqua per solubilizzare e idrolizzare detti composti, in cui detto tetraalchil ammonio idrossido comprende da 1 a 10 atomi di carbonio in ciascun residuo alchilico, detto composto idrolizzabile dell'alluminio è preferibilmente un alluminio trialcossido comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio in ciascun residuo alcossido, detto composto idrolizzabile del silicio è un silicato di almeno un residuo idrocarburico, preferibilmente un tetraalchilortosilicato, comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio per ciascun residuo alchilico, e detto composto ossigenato del fosforo è un sale o un estere fosfatico o fosfonico o il corrispondente acido, preferibilmente un sale di ammonio o un estere dell'acido fosforico, fosforoso o fosfonico, in cui ciascun residuo alchilico comprende da 1 a 10 atomi di carbonio.

La miscela acquosa dei suddetti composti viene fatta quindi idrolizzare e

JP

gelificare in un secondo stadio (ii), per riscaldamento in ambiente alcalino, preferibilmente a pH maggiore di 10, sia a riflusso o in recipiente chiuso, alla temperatura normale di ebollizione o superiore, sia in recipiente aperto al di sotto di tale temperatura, in modo che non vi sia essenzialmente alcuno scambio di materia con l'esterno. Successivamente il gel così prodotto viene sottoposto ad un terzo stadio (iii) di essiccamento e calcinazione.

La miscela acquosa nello stadio (i) può essere formata in acqua o in una miscela di acqua e un composto organico ossigenato solubile, preferibilmente un alcool avente da 1 a 10 atomi di carbonio, in quantità fino a 1/1 in moli rispetto all'acqua. Più preferibilmente il composto ossigenato è un alcool avente da 2 a 5 atomi di carbonio. Nel corso dell'idrolisi, una ulteriore quantità di alcool si libera nel solvente acquoso.

Il tetraalchil ammonio idrossido utile per gli scopi della presente invenzione viene scelto ad esempio tra tetraetil-, propil-, isopropil-, butil-, isobutil-, terbutil, e pentil-ammonio idrossido e tra questi sono preferiti tetrapropil-, tetraisopropil- e tetrabutyl ammonio idrossido. L'alluminio trialossido viene scelto, ad esempio, tra alluminio trietossido, propossido, isopropossido, butossido, isobutossido e terbutossido e tra questi sono preferiti l'alluminio tripropossido e triisopropossido. Il tetraalchil ortosilicato è scelto ad esempio tra tetrametil-, tetraetil-, propil-, isopropil-, butil-, isobutil-, terbutil-, e pentil-ortosilicato e tra questi è preferito il tetraetil ortosilicato.

Il composto ossigenato del fosforo è scelto preferibilmente tra i composti organici o inorganici solubili nella miscela di reazione dello stadio (i), comprendenti un gruppo fosfato, fosfito o fosfonico. Secondo un aspetto applicativo della presente invenzione, il composto di fosforo può anche essere

JP

formato in situ nella miscela di reazione, oppure può essere aggiunto a tale miscela in forma di soluzione in un opportuno solvente, preferibilmente un alcool o acqua. Tipici composti del fosforo adatti allo scopo sono, ad esempio, acido fosforico, acido fosforoso, fosfato di ammonio, fosfati di ammonio quaternario con ammine organiche aventi da 1 a 5 atomi di carbonio per ciascun residuo legato all'atomo di azoto, fosfiti e fosfati organici di alcoli aventi da 1 a 10, preferibilmente da 1 a 5 atomi di carbonio, fosfati acidi di ammonio o di ammonio quaternario, alchilfosfonati o alchilfosfinati di residui alchilici aventi da 1 a 10, preferibilmente da 1 a 5, atomi di carbonio.

Composti del fosforo particolarmente preferiti sono il fosfato di ammonio il fosfato acido di ammonio e i corrispondenti fosfati quaternari con ammine organiche aventi da 1 a 4 atomi di carbonio per residuo, specialmente in forma di soluzione preparata per aggiunta in acqua di acido fosforico e la corrispondente quantità stechiometrica di ammoniaca o ammina.

Nella preparazione della miscela dello stadio (i) l'ordine di aggiunta dei diversi reagenti non è particolarmente critico. Il composto di fosforo può essere aggiunto o formato in situ inizialmente, insieme con l'aggiunta del tetraalchilammonio idrossido, regolando le quantità in modo da rispettare i desiderati rapporti finali tra atomi e componenti, oppure può essere aggiunto successivamente all'introduzione dei composti di Si e Al. La miscela viene preparata a temperatura ambiente o di poco superiore, preferibilmente tra 30 e 80 °C. Benché sia preferibile che la miscela dello stadio (i) sia costituita da una soluzione limpida, certi composti, come ad esempio l'alcoossido di alluminio, possono rimanere parzialmente indisciolti, ma vengono completamente solubilizzati nella fase di riscaldamento e idrolisi del successivo stadio (ii). In

11

certi casi può essere necessario un tempo fino a cinque ore sotto agitazione per ottenere una soluzione.

In una forma preferita del procedimento di preparazione del solido amorfo secondo la presente invenzione, viene dapprima preparata una soluzione acquosa contenente il composto di fosforo, il tetraalchil ammonio idrossido e l'alluminio triossido, operando ad una temperatura sufficiente a garantire una efficace solubilizzazione del composto di alluminio, preferibilmente tra 40 e 80 °C. A detta soluzione acquosa viene aggiunto il tetraalchil ortosilicato. necessario, il pH viene regolato ad un valore maggiore di 10, preferibilmente tra 11 e 12, usualmente mediante aggiunta di un adatto composto alcalino; preferibilmente lo stesso sale di ammonio utilizzato come templante. Tale miscela viene portata ad una temperatura idonea all'innesco della reazione di idrolisi. Detta temperatura è funzione della composizione della miscela di reazione (usualmente fra 60 e 120°C). La reazione di idrolisi è esotermica e quindi garantisce l'autosostentamento, una volta avvenuto l'innesco. Le quantità dei costituenti la miscela sono scelte in modo da rispettare i rapporti atomici tra gli elementi che si desidera ottenere nel solido poroso amorfo al termine della preparazione; convenientemente si utilizzano i seguenti rapporti atomici o molari: Si/Al da 10/1 a 250/1, tetraalchil ammonio idrossido/Si da 0,05/1 a 0,2/1, H₂O/Si da 5/1 a 40/1, P/Al da 0,1 a 5,0. I valori più preferiti per questi rapporti sono: Si/Al da 20/1 a 150/1, tetraalchil ammonio idrossido/Si da 0,05/1 a 0,2/1, P/Al da 0,5 a 3,5, e H₂O/Si da 10/1 a 25/1.

L'idrolisi dei reagenti e la loro gelificazione viene effettuata preferibilmente operando ad una temperatura pari o superiore alla temperatura di ebollizione, alla pressione atmosferica, di qualsiasi alcool che si sviluppa quale

P

sottoprodotto di detta reazione di idrolisi, senza eliminazione o senza sostanziale eliminazione di detti alcoli dall'ambiente di reazione. Risulta pertanto critica la temperatura di idrolisi e di gelificazione, che viene convenientemente mantenuta a valori superiori a circa 65°C fino a circa 110°C. Inoltre allo scopo di mantenere l'alcool sviluppato nell'ambiente di reazione, si può operare in autoclave alla pressione autogena del sistema alla temperatura prescelta (normalmente dell'ordine di 0,11-0,15 MPa assoluti), oppure alla pressione atmosferica in un reattore munito di un condensatore a ricadere.

Secondo una forma particolare di attuazione del procedimento, l'idrolisi e la gelificazione sono condotte in presenza di una quantità di alcool superiore a quella che si sviluppa quale sottoprodotto. A questo scopo viene aggiunto alla miscela di reazione un alcool libero, vantaggiosamente avente da 1 a 10 atomi di carbonio e preferibilmente etanolo, in quantità fino ad un massimo del rapporto molare tra alcool aggiunto e Si di 8/1.

I tempi necessari per il completamento dell'idrolisi e della gelificazione, nelle condizioni sopra indicate, variano usualmente da 10 minuti a 3 ore e sono preferibilmente dell'ordine di 1-2 ore.

E' stato inoltre trovato utile sottoporre il gel così formato ad un invecchiamento, mantenendo la miscela di reazione in presenza dell'alcool ed in condizioni ambientali di temperatura per un periodo dell'ordine di 1-24 ore.

Il gel viene infine privato dell'alcool ed essiccato operando secondo la tecnica nota, in modo da evitare la fratturazione del solido e mantenendo sostanzialmente inalterata la struttura dei pori. Si opera generalmente a pressione ridotta, usualmente da 1 a 20 kPa e preferibilmente da 3 a 6 kPa, e ad una temperatura da 50 a 120°C preferibilmente da 100 a 110 °C. Secondo una

11

metodologia preferita, l'essiccamento viene effettuato operando con un gradiente (o rampa) di temperature (crescenti) e pressioni (decrescenti) nei suddetti intervalli in modo da far evaporare il solvente gradualmente. Il gel essiccato viene infine sottoposto a calcinazione in atmosfera ossidante (normalmente in aria), ad una temperatura da 500 a 700°C per un periodo di 4-20 ore¹ e preferibilmente a 500-600°C per 6-10 ore, anche in tal caso operando più preferibilmente con un opportuno gradiente di temperatura.

Il gel a base di ossidi idrati di silicio, alluminio e fosforo così ottenuto presenta una composizione corrispondente a quella dei reagenti impiegati, tenuto conto che le rese di reazione sono praticamente complete. Pertanto il rapporto molare Si/Al varia da 10/1 a 250/1, preferibilmente da 15/1 a 200/1, i valori più preferiti essendo tra 20/1 e 150/1 e specificatamente dell'ordine di 100/1. Questo gel è amorfo, quando sottoposto ad analisi mediante diffrazione di raggi X da polveri, presenta un'area superficiale di almeno 200 m²/g e normalmente nell'intervallo di 300-800 m²/g ed un volume dei pori 0,7-1,7 cm³/g.

Secondo quanto noto nell'arte della catalisi eterogenea, il suddetto solido amorfo cataliticamente attivo può vantaggiosamente essere miscelato e lavorato con altri componenti inerti, quali, ad esempio, pseudo-bohemite che per calcinazione diventa γ -allumina, atti ad impartire migliori proprietà meccaniche e morfologiche, desiderabili nell'utilizzo industriale dello stesso. Pertanto, in accordo con un particolare aspetto della presente invenzione, detto solido amorfo può, all'occorrenza, formare una composizione cataliticamente attiva in miscela con una adatta quantità di un legante costituito da un solido inorganico inerte, generalmente aggiunto allo scopo di migliorarne le proprietà meccaniche, come, ad esempio, silice, allumina, argilla, ossido di titanio (TiO₂) o di zirconio (ZrO₂),

13

ossido di boro (B_2O_3), o miscele dei detti. Infatti, è generalmente preferibile per le sue applicazioni industriali, che il detto solido sia utilizzato in forma granulare piuttosto che in polvere, e che abbia una distribuzione granulometrica relativamente ristretta. Inoltre, è opportuno che esso sia dotato di sufficiente resistenza meccanica alla compressione e all'urto per evitarne la progressiva frantumazione in corso d'uso, a causa dello stress fluidodinamico e vibrazionale impartito dai fluidi di processo.

Possibili leganti possono essere tutti quelli notoriamente adatti allo scopo, sia naturali che sintetici, preferibilmente la silice e l'allumina, e particolarmente l'allumina in tutte le sue forme conosciute, ad esempio la gamma-allumina.

Detta composizione cataliticamente attiva in accordo con la presente invenzione può essere ottenuta mediante una qualsiasi delle metodologie di mescolamento, estrusione e granulazione (pellettizing) di materiali solidi in miscela, ad esempio, secondo le metodologie descritte nelle domande di brevetto europeo EP-A 550.922 e EP-A 665.055, quest'ultima preferita, entrambe a nome della Richiedente, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento.

In particolare, secondo una metodologia preferita, il gel ottenuto dall'idrolisi e gelificazione della miscela acquosa di alcossido di Al, tetraalchil silicato e composto ossigenato del fosforo, preparata come sopra descritto, viene mescolato, prima dello stadio di calcinazione (iii), con la desiderata quantità di legante inorganico, basato sul peso secco, usualmente con un rapporto ponderale tra legante e gel (umido) nell'intervallo tra 0,05 e 0,5. Preferibilmente, viene anche aggiunto un agente plastificante scelto tra quelli notoriamente adatti allo

13

scopo, ad esempio metilcellulosa, stearina, glicerolo, più preferibilmente metilcellulosa, per favorire la formazione di un impasto omogeneo e facilmente lavorabile. Detto plastificante viene generalmente aggiunto in quantità da 5 a 20 g per 100 g di legante.

Viene quindi aggiunto un adatto composto acidificante scelto tra gli acidi organici, quali acido acetico o anidride acetica, acido ossalico, o inorganici quali acido cloridrico o acido fosforico, in una quantità preferibilmente da 5 a 8 g per 100 g di legante. L'acido acetico è particolarmente preferito.

La miscela così ottenuta viene omogeneizzata per mescolamento riscaldamento ad una temperatura tra 40 e 90 °C, con parziale evaporazione del solvente, fino ad ottenere una pasta, e quindi estrusa mediante una adatta apparecchiatura. L'estruso viene tagliato in granuli cilindrici, preferibilmente delle dimensioni di 2-10 mm di lunghezza e 0,5-4,0 mm di diametro. Secondo una forma alternativa, la suddetta pasta omogenea può anche essere seccata in un adatto granulatore, in modo da ottenere granuli delle desiderate dimensioni.

I granuli così ottenuti vengono sottoposti ad un progressivo riscaldamento per eliminare le residue quantità di solvente ed infine calcinati in atmosfera ossidante, generalmente in corrente d'aria, ad una temperatura compresa tra 400 e 600°C, per 4-20, preferibilmente 6-12, ore.

Si ottiene in tal modo una composizione in forma di solido acido granulare avente le desiderate proprietà catalitiche e meccaniche, contenente una quantità da 1 a 70 % in peso, preferibilmente da 20 a 50 % in peso, di detto legante inorganico inerte, e il rimanente costituito dal solido amorfo cataliticamente attivo in accordo con la presente invenzione. Preferibilmente, il solido granulare è in forma di cilindretti (pellets) della dimensione intorno a 2-5

13

mm di diametro e 2-10 mm di lunghezza.

Sia la porosità sia l'area superficiale del prodotto estruso assumono usualmente valori mediati rispetto ai valori dei singoli componenti in miscela, secondo le regole della composizione lineare.

Il solido amorfo cataliticamente attivo della presente invenzione, sia come tale che in miscela con altri materiali inerti, ha caratteristiche acide. Esso è contraddistinto dalla vantaggiosa combinazione di un diametro dei pori e un'area superficiale che sono entrambi relativamente elevati. In accordo con gli studi condotti dalla Titolare, tale combinazione favorisce una selettività e orientamento della catalisi particolarmente desiderabile, specialmente nei processi di idrotrattamento degli idrocarburi, e delle paraffine in particolare. Tale solido è pertanto utilizzabile come catalizzatore o supporto attivo di un catalizzatore per vari processi industriali acido-catalizzati, quali, ad esempio, processi di alchilazione, isomerizzazione, oligomerizzazione. Esso trova inoltre un vantaggioso utilizzo come supporto attivo in reazioni di idrodeidrogenazione, ad esempio nei processi di trasformazione di frazioni idrocarburiche quali "hydrocracking", idroisomerizzazione e "dewaxing", con attività e selettività migliorate rispetto ai tradizionali gel di silice-allumina amorfa, particolarmente quando si desidera ottenere una gamma di prodotti dal kerosene alle basi lubrificanti, riducendo quanto più possibile l'impiego di stadi di "dewaxing" separati o successivi a quello di "hydrocracking".

In particolare, per la preparazione di un catalizzatore per "hydrocracking" e/o idroisomerizzazione, sul solido poroso cataliticamente attivo secondo la presente invenzione, viene supportato un metallo avente attività idrodeidrogenante quando in presenza di miscele idrogeno/idrocarburi. Metalli

B

specialmente adatti allo scopo sono quelli dei gruppi da 6 a 10 della tavola periodica, quali, ad esempio, cromo, ferro, cobalto, nichel, rutenio, rodio, palladio, iridio, osmio e platino. Di particolare interesse sono le combinazioni del nichel con il molibdeno, il tungsteno e il cobalto nonché i metalli nobili platino o palladio, e preferibilmente platino.

Secondo la presente invenzione il metallo deve essere convenientemente distribuito il più uniformemente possibile sulla superficie porosa del supporto, in modo da rendere massima la superficie catalitica effettivamente attiva. A tale scopo sono utilizzabili diverse note metodologie, come quelle descritte ad esempio nella domanda di brevetto europeo EP-A 582.347, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento. In particolare, secondo la metodologia per impregnazione, il solido poroso amorfo della presente invenzione, come tale o preferibilmente estruso, viene posto in contatto con una soluzione acquosa o alcolica di un composto del metallo desiderato per un periodo sufficiente a rendere omogenea la distribuzione del metallo nel solido. Questo normalmente richiede da alcuni minuti ad alcune ore, preferibilmente sotto agitazione. Sali solubili adatti allo scopo sono, ad esempio, H_2PtF_6 , H_2PtCl_6 , $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ e gli analoghi sali del palladio; miscele di sali anche di metalli diversi sono ugualmente comprese nella portata dell'invenzione. Si utilizza convenientemente la minima quantità di liquido acquoso (di solito acqua o una miscela acquosa con un secondo liquido inerte o con un acido in quantità inferiore al 50% in peso) sufficiente a solubilizzare il sale e impregnare uniformemente il detto supporto, preferibilmente con un rapporto in peso soluzione/solido compreso tra 1 e 3. La quantità di metallo viene scelta in base alla concentrazione dello stesso che si desidera ottenere nel catalizzatore, dato

113

che tutto il metallo viene fissato sul supporto.

Al termine dell'impregnazione, la soluzione viene fatta evaporare e il solido ottenuto viene seccato e calcinato in atmosfera inerte o riducente, nelle condizioni di temperatura e tempi analoghi a quelli visti in precedenza per la calcinazione del solido amorfo o dell'estruso.

Una metodologia alternativa all'impregnazione è quella per scambio ionico. In accordo con quest'ultima, il solido amorfo di silice/allumina/fosfato viene posto in contatto con una soluzione acquosa di un sale del metallo come nel caso precedente, ma la deposizione avviene per scambio in condizioni rese basiche (pH tra 8,5 e 11) per aggiunta di una sufficiente quantità di un composto alcalino, di solito un idrossido di ammonio. Il solido sospeso viene quindi separato dal liquido mediante filtrazione o decantazione e essiccato e calcinato come detto in precedenza.

Secondo una ulteriore alternativa, il sale del metallo di transizione può essere incluso nel solido cataliticamente attivo nello stadio di preparazione del gel, ad esempio prima dell'idrolisi per la formazione del gel umido, o prima della calcinazione dello stesso.

Un tipico metodo di preparazione di un catalizzatore per idrotrattamenti di idrocarburi comprendente come supporto la composizione attiva della presente invenzione comprende i seguenti stadi:

- (a) viene preparata la soluzione A dei componenti idrolizzabili e del fosfato di ammonio come precedentemente descritto, nelle quantità adatte ad ottenere la composizione finalmente desiderata;
- (b) viene riscaldata la suddetta soluzione a 60-70° C per provocarne l'idrolisi e la gelificazione ed ottenere una miscela B con viscosità compresa tra 0.01 e

11

100 Pa • sec;


- (c) si aggiunge alla miscela B prima un legante appartenente alla classe delle bohemiti o delle pseudobohemiti, in rapporto ponderale con la miscela B compreso tra 0,05 e 0,5, quindi metilcellulosa come plastificante in quantità compresa tra 10 e 20 g per 100 g di legante; e infine un acido minerale od organico in quantità compresa tra 0,5 e 8,0 g per 100 g di legante;
- (d) si riscalda sotto mescolamento ad una temperatura compresa tra 40° e 90°C la miscela ottenuta al punto (c) fino all'ottenimento di una pasta omogenea che viene sottoposta ad estrusione e granulazione;
- (e) si essicca l'estruso e si calcina in atmosfera ossidante.



Si ottiene in tal modo una composizione granulare cataliticamente attiva con caratteristiche acide, contenente una quantità da 30 a 70 % in peso di legante inorganico inerte, e il rimanente costituito dal solido attivo poroso di ossido di silicio/alluminio/fosforo avente essenzialmente le stesse caratteristiche di porosità, estensione superficiale e struttura descritte in precedenza per lo stesso solido poroso senza legante. I granuli sono convenientemente in forma di cilindretti (pellets) della dimensione intorno a 2-5 mm di diametro e 2-10 mm di lunghezza.

Lo stadio di supportazione del metallo nobile sul solido attivo granulare viene poi effettuato con le stesse modalità descritte in precedenza.

Prima del suo utilizzo il catalizzatore così ottenuto viene normalmente sottoposto ad una attivazione in atmosfera riducente secondo uno dei noti metodi adatti allo scopo, la quale può anche essere effettuata direttamente nel reattore prescelto per condurre la reazione di "hydrocracking". Una tipica metodologia utilizza la procedura qui di seguito descritta:

- 
- 1) 2 ore a temperatura ambiente in flusso di azoto;
 - 2) 2 ore a 50 °C in flusso di idrogeno ;
 - 3) riscaldamento fino a 310-360 °C con una rampa di 3 °C/min in flusso di idrogeno;
 - 4) temperatura costante a 310-360 °C per 3 ore in flusso di idrogeno e raffreddamento a 200 °C.

Nel corso dell'attivazione la pressione nel reattore è mantenuta tra 3,0 e 8,1 MPa (30 e 80 atm).

Allo scopo di descrivere ancora più dettagliatamente la presente invenzione, ne sono di seguito riportati alcuni esempi di realizzazione pratica, i quali rivestono comunque carattere meramente illustrativo di aspetti particolari dell'invenzione e non possono essere considerati in alcun modo come limitativi della portata complessiva della stessa.

ESEMPI

Per la conduzione degli esempi pratici di realizzazione della presente invenzione, sono state utilizzate le sottoriportate metodiche di analisi e caratterizzazione.

- Diffrazione di raggi X da polveri (XRD): l'analisi è stata effettuata utilizzando un diffrattometro verticale Philips X'PERT equipaggiato con contatore proporzionale degli impulsi e monocromatore secondario a cristallo curvo di grafite; per ogni campione sono state effettuate due diverse riprese: la prima nella regione angolare $1.5 \leq 2\theta \leq 10^\circ$ con step di $0.05^\circ 2\theta$ e tempi di accumulo di 20 s/step e slitte divergenti fisse di $1/6^\circ$; la seconda nell'intervallo spettrale $3 \leq 2\theta \leq 53^\circ$ con step di $0.05^\circ 2\theta$ e tempi di accumulo di 10 s/step e slitte divergenti fisse di 1° ; in entrambi i

Handwritten mark

casi la radiazione era $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)..

- Il volume totale specifico dei pori (V_p) è stato calcolato utilizzando il metodo di Gurvitsch a $p/p^\circ = 0,995$. Le isoterme di adsorbimento/desorbimento di N_2 alla temperatura dell' N_2 liquido, sono state ottenute usando uno strumento ASAP 2010 (Micrometrics) ed un Sorptomatic 1990 (ex Carlo Erba). Prima dell'acquisizione delle isoterme, i campioni ($\sim 0.3 \text{ g}$) sono stati degasati per 16 ore a 350°C a pressione ridotta.
- Il diametro medio dei pori è stato determinato tramite il metodo DFT (density functional theory), per i dettagli del quale si fa riferimento alla pubblicazione di P. A. Webb and C. Orr, in "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micrometrics Instruments Corp. (1997), p. 81.
- L'area superficiale specifica è stata valutata tramite il grafico lineare BET a due parametri nell'intervallo p/p° 0,01-0,2 applicando il metodo DFT (density functional theory).
- "Pour point": secondo la normativa ASTM D97
- Viscosità @ 100°C : secondo la normativa ASTM D445
- Indice di viscosità: secondo la normativa ASTM D2270

Reagenti e materiali

Nel corso delle preparazioni riportate negli esempi sono stati utilizzati i reattivi commerciali di seguito elencati:

tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH)	SACHEM
alluminio tri-isopropossido	FLUKA
tetraetilsilicato	DYNAMIT NOBEL
allumina (VERSAL 250, Pseudo-Boehmite)	LAROCHE

JP

metilcellulosa (METHOCEL)

FLUKA

acido fosforico

CARLO ERBA

I reattivi e/o solventi utilizzati e non sopra riportati sono quelli di uso più comune e possono agevolmente essere rintracciati presso gli usuali operatori commerciali specializzati nel settore.

ESEMPIO 1: solido poroso con $P/Al = 1$

In un pallone a tre colli, munito di agitatore ad asta e di un refrigerante a bolle, vengono introdotti 239,50 g ml di acqua demineralizzata, 3,40 g di una soluzione ammoniacale al 30% in peso e 2,30 g di una soluzione di acido fosforico al 85% in peso (equivalenti a 0,02 moli di fosfato triammonico $(NH_3)_3PO_4$). Alla miscela così preparata si aggiungono 50,80 g di una soluzione acquosa al 40% in peso di tetrapropilammonio idrossido (TPA-OH, 0,01 moli) e 4,08 g di alluminio tri-isopropossido (0,02 moli). La miscela viene mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per circa 60 minuti, fino ad ottenere una soluzione limpida. A questa si aggiungono rapidamente 208 g di tetraetil-ortosilicato (TEOS; 1,00 moli) e si porta la temperatura a 60°C, mantenendo il tutto sotto agitazione in queste condizioni per altre 3 ore. Al termine si osserva la formazione di un gel, che viene raffreddato a temperatura ambiente e lasciato a riposo 20 ore. Si ottiene in tal modo un gel omogeneo caratterizzato dai seguenti rapporti molari tra i costituenti: $Si/Al = 51$; $TPA-OH/Si = 0,098$; $H_2O/Si = 15$; $Si/P = 50$

Il gel così ottenuto viene prima essiccato in aria per circa 3 ore, e quindi calcinato per riscaldamento, sempre in corrente d'aria, a 550 °C per 5 ore. Si ottiene al termine un solido amorfo in accordo con la presente invenzione, identificato dalla seguente formula bruta: $SiAl_{0,02}P_{0,02}O_{2,08}$.

18

La completa assenza di aggregati cristallini è stata confermata mediante diffrazione a raggi X. Mediante spettroscopia NMR applicata agli isotopi ^{31}P e ^{27}Al , è stato identificato che almeno l'80% del fosforo è legato mediante legami Al-O-P alla matrice di silico-allumina amorfa. I risultati dell'analisi morfologica sono riassunti nella successiva tabella 1.

ESEMPI 2 e 3

La procedura in accordo con il precedente esempio 1 è stata ripetuta modificando di volta in volta la quantità fosfato triammonico inizialmente prodotto per mescolamento di ammoniaca e acido fosforico in soluzione acquosa, in modo che il rapporto P/Al nel gel sia di 0,5 e 2 per gli esempi 2 e, rispettivamente, 3.

La struttura dei catalizzatori solidi così ottenuti, determinata mediante diffrazione a raggi X e spettroscopia NMR, ha evidenziato trattarsi di solidi completamente amorfi in cui almeno l'80% del fosforo è legato mediante legami Al-O-P alla matrice di silico-allumina, analogamente al prodotto in accordo con l'esempio 1.

I risultati dell'analisi morfologica e dell'analisi elementare sono riassunti nella successiva tabella 1.

ESEMPIO 4

La procedura dell'esempio 1 è stata ripetuta esattamente, con la sola differenza che lo stadio di idrolisi e gelificazione viene condotto in una miscela etanolo/acqua in cui i rapporti molari etanolo/ $\text{SiO}_2 = 8$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 8$. Al termine, il prodotto così ottenuto viene sottoposto alla caratterizzazione secondo le tecniche sopra menzionate. I dati morfologici sono riportati nella successiva tabella 1.



ESEMPIO 5 (comparativo)

La procedura dell'esempio 1 è stata ripetuta esattamente, con la sola differenza che il rapporto P/Al nel gel era uguale a 5, anziché 1.

La struttura del solido così ottenuto, determinata mediante diffrazione a raggi X e spettroscopia NMR, è risultata analoga a quella del prodotto dell'esempio 1, ma la struttura dei pori ne è risultata fortemente modificata, con parziale collassamento degli stessi, come provato dalla significativa riduzione del loro volume.

ESEMPIO 6 (comparativo)

È stato preparato un supporto solido di silice allumina amorfa non contenente fosforo, ripetendo la stessa procedura del precedente esempio 1, ma senza introdurre la soluzione di fosfato triammonico. I risultati della caratterizzazione sono riassunti nella seguente tabella 1. Si nota una significativa riduzione del diametro medio dei pori.

Esempio	Si/Al	P/Al	S_{BET} (m^2/g)	V_p (ml/g)	d_{DFT} (nm)
1	50	1,0	700	0,96	6,1
2	50	0,5	720	0,84	5,3
3	50	2,0	520	1,62	25,0
4	50	2,0	760	1,57	13,0
5 (comp.)	50	5	80	0,06	--
6 (comp.)	50	0	760	0,49	2,3

Tabella 1: Proprietà morfologiche dei catalizzatori.

ESEMPIO 7: catalizzatore estruso

In un mescolatore a vomeri da 10 litri, mantenuto ad una velocità di

12


agitazione di 70-80 giri al minuto, vengono introdotti 5 kg di un gel umido preparato ripetendo esattamente il procedimento del precedente esempio 1, ma omettendo la fase di essiccazione e calcinazione, 1,466 kg di allumina (pseudo-bohemite, VERSAL 150), precedentemente essiccati per 3 ore in aria a 150°C, e 0,205 kg di metilcellulosa e si lascia in agitazione per circa 1 ora. Si introducono quindi 50 ml di acido acetico glaciale e si porta la temperatura del mescolatore a circa 60°C, continuando l'agitazione fino ad ottenere una pasta omogenea avente la desiderata consistenza per la successiva estrusione. Questa viene caricata in un estrusore tipo HUTT, estrusa e tagliata in granuli (pellets) cilindrici della desiderata dimensione (circa 2 x 4 mm). Il prodotto viene lasciato a riposo per circa 6-8 ore e quindi essiccato mantenendolo in corrente di aria a 100 °C per 5 ore. Infine viene calcinato in muffola a 550 °C per 5 ore in corrente d'aria.

Si ottiene in tal modo un solido estruso poroso con caratteristiche acide (identificato nel seguito anche con il termine "estruso" per maggiore semplicità), composto essenzialmente di una fase amorfa di silice/allumina/fosfato (60% in peso, mediante diffrazione raggi X) e una fase cristallina di allumina (pseudo-bohmite), le cui caratteristiche morfologiche sono riportate nella successiva tabella 2.

ESEMPI 8, 9 e 10 (comparativo)

È stata ripetuta la medesima procedura del precedente esempio 7, ma sostituendo il solido amorfo preparato in accordo con l'esempio 1 con i solidi preparati in accordo con i rispettivi esempi come riportati nella seconda colonna della seguente tabella 2.

Si ottengono in tal modo dei solidi estrusi porosi le cui caratteristiche morfologiche sono riportate nella tabella 2.



Esempio	fase amorfa (Esempio N.)	P/Al	S _{BET} (m ² /g)	Vp (ml/g)	d _{DFT} (nm)
7	1	1	540	0,91	7,6
8	3	2	460	1,26	18,0
9	4	2	510	1,25	16,0
10 (comp.)	6	0	590	0,88	< 6,0

Tabella 2: Proprietà morfologiche degli estrusi.

ESEMPIO 11: formazione di un catalizzatore di hydrocracking a base di platino

Allo scopo di evidenziare le vantaggiose proprietà del solido amorfo della presente invenzione come supporto cataliticamente attivo in processi di idrotrattamento di idrocarburi, è stato preparato un catalizzatore di “hydrocracking” contenente platino come metallo di idro-deidrogenazione.

Per disperdere il platino sul supporto è stata utilizzata una soluzione acquosa di acido esacloroplatinico (H₂PtCl₆), acido cloridrico ed acido acetico nei seguenti rapporti molari tra loro: H₂PtCl₆ / HCl / CH₃COOH = 1 / 0.84 / 0.05, avente una concentrazione in platino di 7,69•10⁻³ M. 60 ml di questa soluzione sono stati aggiunti a 30 g del solido estruso, ottenuto in accordo con il precedente esempio 7, in modo che tutto il solido sia ricoperto dalla soluzione, al fine di evitare disomogeneità nella distribuzione del platino. La sospensione così ottenuta è mantenuta in agitazione per circa un'ora e quindi degasata per aspirazione sotto vuoto (circa 1 kPa) a temperatura ambiente. Successivamente è stato rimosso il solvente per riscaldamento a circa 70°C in corrente di aria. Il prodotto secco è stato infine calcinato in flusso di aria con la seguente rampa di

temperatura 25-350°C in 2 ore, a 350 °C per 2 ore, 350-400°C in 50 min., a 400 °C per 3 ore.

Al termine si ottiene un catalizzatore supportato per "hydrocracking" avente le seguenti caratteristiche:

59,8 % in peso di solido amorfo attivo (rapporto molare Si/Al = 51, P/Al = 1)

39,9 % in peso di gamma-allumina

0,3 % in peso di platino

ESEMPI 12, 13 e 14(comparativo)

Sono stati preparati altri tre campioni di catalizzatore "hydrocracking" ripetendo esattamente il procedimento del precedente esempio 11, ma utilizzando gli estrusi in accordo con gli esempi 8, 9 e 10, rispettivamente negli esempi 12, 13 e 14(comparativo). Le caratteristiche compositive relative a fase amorfa, gamma-allumina e contenuto di platino dei catalizzatori ottenuti sono essenzialmente le stesse dell'esempio 11, mentre le misure morfologiche sono di seguito riportate nella tabella 3.

Esempio	P/Al	S _{BET} (m ² /g)	Vp (ml/g)	d _{DFT} (nm)
11	1	490	0,84	7,3
12	2	430	1,12	15,0
13	2	470	1,02	16,0
14(comparativo)	0	510	0,82	n.d.

Tabella 3: caratteristiche morfologiche dei catalizzatori.

ESEMPIO 15

120 ml della soluzione acquosa di acido esacloroplatinico utilizzata nei precedenti esempi (H_2PtCl_6 / HCl / CH_3COOH = 1 / 0.84 / 0.05, $[\text{Pt}] = 7,69 \cdot 10^{-3}$

H³

M), sono stati aggiunti a 30 g del solido estruso ottenuto in accordo con il precedente esempio 8, in modo che tutto il solido sia ricoperto dalla soluzione, al fine di evitare disomogeneità nella distribuzione del platino. La sospensione così ottenuta è stata trattata con le stesse modalità descritte nel precedente esempio 11, per ottenere al termine, dopo calcinazione, un catalizzatore supportato per "hydrocracking" avente le seguenti caratteristiche:

59,8 % in peso di solido amorfo attivo (rapporto molare Si/Al = 51, P/Al = 1)

39,9 % in peso di gamma-allumina

0,59 % in peso di platino

ESEMPI da 16 a 20: prove di attività catalitica nella reazione di hydrocracking di cere paraffiniche.

Allo scopo di verificare i vantaggi del solido cataliticamente attivo della presente invenzione quando usato come supporto attivo, sono state condotte alcune prove di "hydrocracking" su una miscela di paraffine con punto di fusione superiore alla temperatura ambiente, utilizzando i catalizzatori dei precedenti esempi da 11 a 15.

Le prove di hydrocracking sono state condotte in un reattore tubolare a letto fisso avente un volume utile di carica di 15 ml, corrispondente ad una altezza del letto catalitico nel tratto isoterma di circa 10 cm. Il reattore è dotato delle opportune connessioni per la continua alimentazione dei reagenti in equicorrente e il prelevamento della miscela di reazione. Idrogeno viene alimentato alla pressione desiderata mediante un flussometro di massa; la miscela di paraffine viene mantenuta allo stato liquido ad una temperatura di circa 110 °C e alimentata mediante una pompa.

La temperatura del reattore viene controllata mediante un sistema

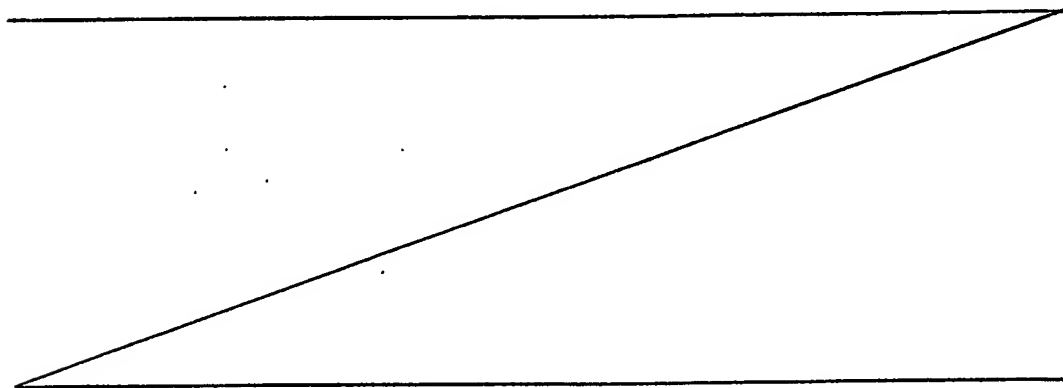
termostatico in grado di operare fino a 400 °C. Una adeguata strumentazione analitica è connessa in linea per l'analisi in tempo reale della composizione del prodotto di reazione.

Nel reattore vengono caricati 8 g di catalizzatore e attivati in accordo con la metodologia descritta in precedenza.

Come alimentazione viene utilizzata una miscela di paraffine ottenuta per mescolamento di paraffine lineari pure o di miscele a distribuzione molto stretta, avente la seguente composizione:

Frazione ≤ 150 °C	assente
Kerosene (da 150 a 260 °C)	29,0
Gasolio (da 260 a 370 °C)	25,7
Frazione ≥ 370 °C	45,3

Sono state condotte diverse prove di "hydrocracking" su detta composizione paraffinica, ad una pressione totale di circa 5 MPa e un rapporto in peso idrogeno/(miscela idrocarburi) di circa 0,1. Nella sottostante tabella 4, sono riportate le condizioni sperimentali e i catalizzatori utilizzati negli esempi da 15 a 18. Il tempo di contatto (1/WHSV) è stato regolato secondo la tecnica usuale in modo da avere al termine i desiderati gradi di conversione.



Condizioni	Esempio 16	Esempio 17	Esempio 18	Esempio 19	Esempio 20 (*)
Temperatura (°C)	335	340	333	340	353
H ₂ /cere (peso/peso)	0, 10	0,13	0,113	0,11	0,12
Pressione (MPa)	5,0	5,0	5,0	4,75	4,75
Catalizzatore (Es. N.)	Es. 11	Es. 12	Es. 13	Es. 15	Es. 14 (comp.)
P/Al	1	2	2	2	0
WHSV (h ⁻¹)	1	1,5	3	1,5	2

(*) comparativo

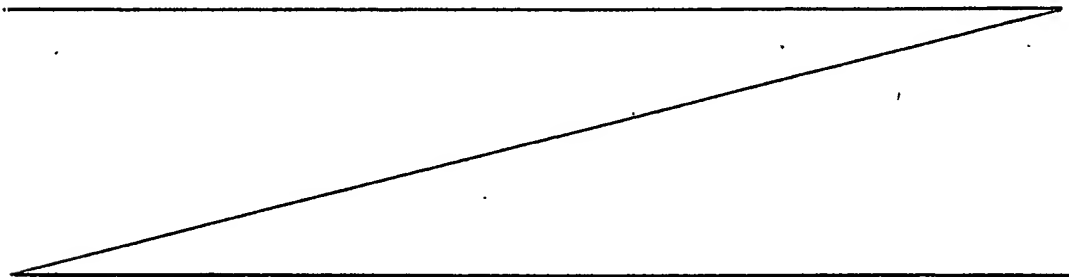
Tabella 4: condizioni di processo.

Sulla miscela uscente è stato effettuato un frazionamento mediante analisi gas-cromatografica, e su questa base viene misurato il grado di conversione della frazione di idrocarburi aventi più di 22 atomi di carbonio C₂₂+, corrispondente grosso modo alla frazione con punto di ebollizione > 370 °C. Nella seguente tabella 5 sono riportati i dati compositivi relativi alle rese nei vari tagli di distillazione ottenuti al termine del processo.

Da una parte della suddetta miscela uscente viene separato il residuo con punto di ebollizione maggiore di 360 °C, per impiego come base lubrificante, previo trattamento di blando deparaffinaggio (dewaxing) per eliminare le residue tracce di idrocarburi lineari. A tale scopo, detto residuo 360+ viene sciolto a 40°C in una miscela 1/1 vol./vol. di metil-etilchetone e toluene. Il rapporto (solvente)/(residuo 360+) è 4/1 vol./vol.; una parte del solvente (circa 1/8 del totale) viene utilizzato in fase di lavaggio della paraffina raccolta sul filtro. La temperatura della soluzione viene abbassata fino a -20°C ad una velocità di 1°C/min. Al termine, la miscela viene filtrata alla temperatura di -20°C. Il

prodotto deparaffinato viene separato dal solvente per distillazione sotto vuoto e successivo strippaggio in corrente di azoto a 80 °C. Si misura la quantità di prodotto ottenuto per determinare il contenuto in base lubrificante di detto residuo 360+ (Tabella 5). La base lubrificante viene quindi caratterizzata mediante misurazione della viscosità @100 °C e dell'indice di viscosità (viscosity index). I risultati sono riportati nella successiva tabella 5, dalla quale si evidenziano chiaramente i sorprendenti miglioramenti ottenuti con il supporto cataliticamente attivo della presente invenzione, rispetto ad un supporto di silice allumina di analoga composizione, ma non contenente fosforo. In particolare, secondo gli esempi da 16 a 19 in accordo con la presente invenzione, è possibile ottenere mediante un solo stadio di hydrocracking una elevata resa in distillati medi (colonne 150-260 e 260-370) e un residuo altobollente contenente oltre 80% in peso di base lubrificante con una viscosità notevolmente superiore rispetto a quella ottenuta nelle stesse condizioni di processo con un catalizzatore dell'arte nota (esempio 20 comparativo).

Oltre a quanto sopra descritto, altre possibili forme di attuazione o equivalenti modifiche della presente invenzione non qui specificatamente menzionate, sono da considerarsi come mere varianti della stessa e comprese in ogni caso nella portata delle successive rivendicazioni.



Esempio	Temp. (°C)	WHSV (h-1)	Convers. C22+	Rese nei prodotti di "hydrocracking" (% in peso)				Base lubrificante		
				(intervalli di distillazione delle frazioni in °C)				Resa % sul residuo 360+°C	Viscosità @100°C (cSt)	Indice di viscosità
				<150	150-260	260-370	>370			
16	335	1	78,7	7,2	42,5	40,7	9,6	89	4,33	147
17	340	1,5	72,3	6,6	40,8	40,1	12,5	88	4,47	135
18	338	1,5	74,5	7,6	43,7	37,2	11,5	92	4,31	145
19	333	3	79,0	10,8	43,5	36,2	9,5	84	4,27	142
20(*)	352	2	83	9,3	40,5	42,5	7,7	91	2,73	143

(*) Comparativo

TABELLA 5: Composizione e proprietà dei prodotti di hydrocracking.

RIVENDICAZIONI

1. Solido poroso amorfo, cataliticamente attivo, comprendente un ossido misto di silicio, alluminio e fosforo, caratterizzato da un rapporto atomico Si/Al compreso tra 10 e 250, un rapporto P/Al di almeno 0,1, ma inferiore a 5, un volume totale dei pori compreso tra 0,5 e 2,0 ml/g, con un diametro medio compreso tra 3 nm e 40 nm, e una area superficiale specifica compresa tra 200 e 1000 m²/g.
2. Solido secondo la rivendicazione 1, in cui, nell'ossido misto, detto rapporto atomico Si/Al è compreso tra 15 e 200 e detto rapporto atomico P/Al è compreso tra 0,3 e 3,5.
3. Solido secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detto volume dei pori è compreso tra 0,7 e 1,7 ml/g, con un diametro medio compreso tra 5 e 30 nm, e detta area superficiale è compresa tra 300 e 900 m²/g.
4. Solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui la differenza tra il 10% e il 90% delle dimensioni dei pori nella curva di distribuzione è compresa in un intervallo di diametri tra 2 e 40 nm.
5. Solido secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, comprendente almeno 95% in peso di detto ossido misto e fino al 5% in peso di almeno un ossido di un metallo scelto tra Ti, Zr, V, Cr, Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Mo, Zn, Ga e Sn.
6. Composizione solida cataliticamente attiva comprendente da 30 a 99 % in peso del solido poroso amorfo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, e da 70 a 1 % in peso di un legante inorganico inerte.
7. Composizione secondo la rivendicazione 6, comprendente da 50 a 80 % in peso di detto solido poroso amorfo e da 50 a 20 % in peso di detto legante

13

inorganico inerte.

8. Composizione secondo una delle precedenti rivendicazioni 6 e 7, in cui detto legante inerte è scelto tra silice, allumina, argilla, ossido di titanio (TiO_2), ossido di zirconio (ZrO_2), ossido di boro (B_2O_3), o miscele dei detti.
9. Composizione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 6 a 8, in cui detto legante inerte è essenzialmente costituito da allumina.
10. Composizione secondo una delle precedenti rivendicazioni da 6 a 9, avente forma di cilindretti (pellets) aventi da 2 a 5 mm di diametro e da 2 a 10 mm di lunghezza.
11. Uso del solido poroso amorfo in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 5, o della composizione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 6 a 10, come catalizzatore o supporto attivo di catalizzatore in processi industriali acido-catalizzati.
12. Uso secondo la rivendicazione 11, in processi di alchilazione, isomerizzazione e oligomerizzazione di idrocarburi.
13. Uso secondo la precedente rivendicazione 11 o 12, in processi comprendenti reazioni di idro-deidrogenazione.
14. Uso secondo la rivendicazione 13, nei processi di "hydrocracking", idroisomerizzazione e "dewaxing" di idrocarburi.
15. Processo per la preparazione di un solido poroso in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 5, comprendente i seguenti stadi in successione:
 - (i) preparazione di una miscela acquosa comprendente un tetraalchil ammonio idrossido, un composto idrolizzabile di alluminio, un composto idrolizzabile del silicio e un composto ossigenato del

11

fosforo nelle desiderate proporzioni, e una sufficiente quantità di acqua per solubilizzare e idrolizzare detti composti;

(ii) riscaldamento di detta miscela in ambiente alcalino, preferibilmente mantenendo il pH maggiore di 10, e in modo che non vi sia essenzialmente alcun scambio di materia con l'esterno, per ottenere la formazione di un gel;

(iii) essiccamento e calcinazione del gel dallo stadio (ii) per ottenere il desiderato solido poroso amorfo.



16. Processo secondo la rivendicazione 15, in cui detto composto di alluminio è un alluminio trialcossido comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio in ciascun residuo alcossido, detto composto idrolizzabile del silicio è un silicato di almeno un residuo idrocarburico, preferibilmente un tetraalchilortosilicato, comprendente da 1 a 10 atomi di carbonio per ciascun residuo alchilico, e detto composto ossigenato del fosforo è un sale o un estere fosfatico o fosfonico o il corrispondente acido
17. Processo secondo la rivendicazione 16, in cui detto composto del fosforo è un sale di ammonio o un estere dell'acido fosforico o fosfonico in cui ciascun residuo alchilico comprende da 1 a 10 atomi di carbonio.
18. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 15 a 17, in cui nello stadio (i) si utilizzano i seguenti rapporti atomici o molari si utilizzano i seguenti rapporti atomici o molari: Si/Al da 10/1 a 250/1, tetraalchil ammonio idrossido/Si da 0,05/1 a 0,2/1, H₂O/Si da 5/1 a 40/1, P/Al da 0,1 a 5,0.
19. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 15 a 18, in cui, nello stadio (i), la miscela viene riscaldata a temperatura tra 30 e 80 °C fino ad

11

ottenere una soluzione limpida.

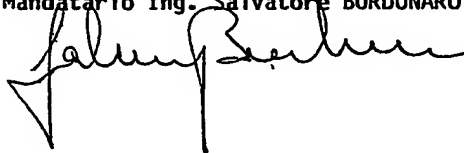
20. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 15 a 19, in cui, nello stadio (ii), detto riscaldamento viene realizzato a pH tra 11 e 12 e ad una temperatura da 60 a 120°C, operando in recipiente chiuso alla pressione autogena del sistema, oppure alla pressione atmosferica con riflusso, per un tempo da 10 minuti a 3 ore.
21. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 15 a 20, in cui, nello stadio (ii), viene aggiunto alla miscela un alcool avente da 1 a 10 atomi di carbonio, preferibilmente etanolo, fino ad un rapporto alcool/Si di 8/1.
22. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 15 a 21, comprendente uno stadio di invecchiamento del gel da 1 a 24 ore al termine dello stadio (ii) e prima dello stadio (iii) di essiccamento e calcinazione.
23. Processo per la preparazione della composizione solida secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 6 a 10, comprendente la formazione di una miscela contenente da 30 a 99 % in peso del solido poroso amorfo secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 5, e da 70 a 1 % in peso di un legante inorganico inerte.
24. Processo secondo la rivendicazione 23, in cui detto solido poroso è in forma di gel umido e viene posto in miscela con detto legante con un rapporto ponderale tra legante e gel compreso tra 0,05 e 0,5.
25. Processo secondo una delle precedenti rivendicazioni 23 o 24, in cui detta miscela comprende inoltre un agente plastificante scelto tra metilcellulosa, stearina e glicerolo, preferibilmente metilcellulosa in quantità da 5 a 20 g per 100 g di legante.
26. Processo secondo una delle precedenti rivendicazioni da 23 a 25, in cui a

detta miscela viene aggiunto un acido organico in una quantità da 0,5 a 8 g per 100 g di legante.

27. Processo secondo una delle precedenti rivendicazioni da 23 a 26, in cui detta miscela viene omogeneizzata per mescolamento e riscaldamento ad una temperatura tra 40 e 90 °C, fino ad ottenere una pasta, quindi estrusa in granuli cilindrici delle dimensioni di 2-10 mm di lunghezza e 0,5-4,0 mm di diametro, e infine essiccata e calcinata.

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

PC



03 LUG. 2003

